

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 017 187  
A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80101670.0

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 D 3/82

(22) Anmeldetag: 28.03.80

C 08 J 7/04, C 08 G 18/61

(30) Priorität: 10.04.79 DE 2914427

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.10.80 Patentblatt 80/21(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL(71) Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: Steinberger, Helmut, Dr.  
Dönhoffstrasse 28  
D-5090 Leverkusen(DE)(72) Erfinder: Schönfelder, Manfred, Dr.  
Höhenstrasse 126  
D-5090 Leverkusen 3(DE)(72) Erfinder: Moretto, Hans-Heinrich, Dr.  
Formesstrasse 13  
D-5000 Köln 80(DE)(72) Erfinder: Wegner, Christian, Dr.  
Roggendorfstrasse 65  
D-5000 Köln 80(DE)

(54) Polysiloxan enthaltende Beschichtungsmassen, deren Verwendung und die damit beschichteten Thermoplaste.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmassen  
die aus

- A) einer teilweise hydrolysierten Siloxanverbindung,
  - B) gegebenenfalls einer wäßrigen Dispersion von kolloidalem SiO<sub>2</sub>
  - C) gegebenenfalls einem veretherten Methylolmelamin
  - D) einem blockierten Isocyanat
  - E) Essigsäure sowie
  - F) einem inerten organischen Lösungsmittel besteht
- und deren Verwendung zur Beschichtung von Thermoplasten.

EP 29  
US 4,315,091

EP 0 017 187 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Br/Th

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

Beschichtungen für Thermoplaste

Die vorliegende Erfindung betrifft Schutzüberzugszubereitungen, insbesondere transparente abrieb- und kratzfeste Überzüge auf transparenten thermoplastischen Polymeren, vornehmlich auf Polycarbonat.

- 5 Es besteht ein erheblicher Bedarf an unzerbrechlichen, leichten transparenten Materialien, die im Gegensatz zu Glas eine geringere Zerbrechlichkeit und niedrigeres spezifisches Gewicht aufweisen. Solche transparente Materialien und Formteile lassen sich aus Polycarbonaten, 10 Polymethylmethacrylaten, Polystyrol oder Polyvinylchlorid herstellen. Diese Stoffe haben jedoch den Nachteil, daß sie eine leicht zu beschädigende Oberfläche aufweisen und daß sie bei Berührung mit organischen Lösungsmitteln quellen oder angelöst werden.

zur Verbesserung dieser nachteiligen Eigenschaften von Formteilen sind bereits verschiedene Materialien und Verfahren entwickelt worden, beispielsweise Verfahren zum Beschichten mit einer Beschichtungsmasse, die als

5 Hauptbestandteile ein Hydrolyseprodukt von Tetraalkoxysilan und ein Copolymerisat eines Fluorolefins mit einem Omega-Hydroxylalkylvinyläther enthält (US-PS 3 429 845). Nach einem anderen Verfahren werden Formteile mit einem Hydrolyseprodukt eines Alkyltrialkoxysilans beschichtet

10 (US-PS 3 451 838). Ein weiteres Verfahren verwendet zur Beschichtung von Formteilen partielle Hydrolysate von Tetraalkoxysilan und Alkyltrialkoxysilanen (japanische Patentanmeldung 56 230/1973). Weitere Vorschläge zur Beschichtung gehen von der Anwendung von Polykiesel-

15 säuren unter Mitverwendung von Acrylcopolymerisaten und verätherten Methylolmelaminen aus, die den behandelten Oberflächen eine gute Abriebbeständigkeit und Wasserbeständigkeit verleihen sollen (japanische Patentanmeldung 34 214/1974). Anstelle von gelösten Poly-

20 kieselensäuren lassen sich auch Dispersionen kolloidaler Kieselsäure zusammen mit Teilhydrolysaten von Alkyltrialkoxysilanen verwenden (DE-OS 2 506, 202, DE-OS 2 446 279).

Materialien, die nach einem der vorher beschriebenen

25 Verfahren hergestellt wurden, konnten bisher nur begrenzte wirtschaftliche Bedeutung erlangen, da sie

schwierig anzuwenden sind, eine mäßige Feuchtigkeitsbeständigkeit haben oder zu aufwendig sind. Ferner ist die Elastizität und Haftung des ausgehärteten Überzugsfilmes für Anwendungszwecke, in denen die beschichteten Formkörper zeitweiligen Formveränderungen ausgesetzt sind, nicht ausreichend.

Es wurden auch Versuche unternommen, die Haftung und Filmelastizität mit Kombinationen von Aminoalkylalkoxysilanen mit Acryloxyalkylalkoxysilanen oder Vinylalkoxysilanen sowie Kombinationen von Epoxyalkylalkoxysilanen mit Acryloxyalkylalkoxysilanen oder Vinylalkoxysilanen zu verbessern. Es zeigte sich jedoch, daß aus diesen Stoffen hergestellte Überzüge eine schlechte Kratzfestigkeit besitzen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Überzugsmasse zu schaffen, die auf der Oberfläche von Formkörpern aus organischen Thermoplasten wie zum Beispiel Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat eine Schutzschicht mit hoher Oberflächenhärte, Kratzfestigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Haarrißbildung bei formverändernder Beanspruchung bildet.

Die Lösung der Aufgabe besteht darin, daß durch Zusatz blockierter Polyisocyanate zur Polykieselsäurekomponente die Elastizität und die Haftung des Beschichtungs-

mittels auf dem Trägermaterial erheblich verbessert wird, wobei Härte, Kratzfestigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung in vollem Umfang erhalten bleiben.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist eine Beschichtungsmasse, die im wesentlichen besteht aus:

10 (A) 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, einer teilweise hydrolysierten Siloxanverbindung, die durch Hydrolyse mindestens einer der folgenden Verbindungen in Wasser bei 50 bis 80°C während einer Reaktionsdauer bis 12 Stunden erhalten wird:

15 (a) eines Kohlenwasserstoff-trialkoxysilans der Formel  $R'Si(OR'')_3$ , worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder Vinylgruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

und/oder

20 (b) Co-Kondensationsprodukten von (a) und 1 bis 40 Gew.-% eines Phenyl- oder Vinyltrialkoxysilans, worin die Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält,

und/oder

- (c) Co-Kondensationsprodukten von 1 Mol von (a) und 0,05 bis 1 Mol Tetraalkoxysilan, worin die Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält,

5

und/oder

- (d) Co-Kondensationsprodukten von 1 Mol von (a) und 0,05 bis 1 Mol Dialkyldialkoxysilan, worin die Alkyl- und Alkoxygruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten,

- 10 (B) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, einer wäßrigen Dispersion von kolloidalem Siliziumdioxid,

- (C) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, eines verätherten Methylolmelamins,

- 15 (D) 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, eines blockierten Polyisocyanates,

- (E) 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, Essigsäure sowie

- 20 (F) als Rest ein inertes organisches Lösungsmittel.

Das Mittel wird auf die Oberfläche von z.B. Polycarbonatgegenständen aufgebracht und gehärtet. Die beschichteten Polycarbonatgegenstände besitzen ausgezeichnete Eigenschaften wie Oberflächenhärte, Kratzbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Beständigkeit gegen Harrißbildung bei Beanspruchung.

Die neuen erfindungsgemäßen Überzugsmittel besitzen eine lange Topfzeit. Sie können auf die Oberfläche von Polycarbonatformgegenstände aufgebracht und bei einer Temperatur von ungefähr  $80^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $120^{\circ}\text{C}$  gehärtet werden, um die Lösungsmittel, die darin enthalten sind, zu verdampfen und um eine Kondensationsreaktion zu erreichen.

Die Kohlenwasserstoff-trialkoxysilane (1) sind multifunktionelle Siloxanverbindungen der Formel  $\text{R}'\text{Si}(\text{RO}'')_3$ , worin  $\text{R}'$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl-, oder eine Vinylgruppe bedeutet und  $\text{R}''$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet. Methyltriäthoxysilan ist bevorzugt. Ein Teilhydrolysat von Kohlenwasserstofftrialkoxysilanen wird erhalten, indem man Wasser zu Kohlenwasserstofftrialkoxysilanen bringt und das entstehende Material bei einer Temperatur von  $50^{\circ}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  während 1 bis 10 Stunden erwärmt. Die Herstellung solcher Teilhydrolysate ist an sich bekannt und beispielsweise in der US-Patentschrift

3 451 838, DE-OS 1 923 290 und in der US-PS 4 006 271 beschrieben.

Ein teilweise hydrolysiertes Co-Kondensationsprodukt, das im wesentlichen 1 Mol des Kohlenwasserstofftri-  
5 alkokoxysilans als Hauptkomponente und 0,05 bis 1 Mol Tetraalkoxy (C 1 bis C 4)-Silan als zusätzliche Komponente enthält, bildet einen Überzug mit verbesserter Härte.

Ein teilweise hydrolysiertes Co-Kondensationsprodukt  
10 aus 1 Mol Kohlenwasserstofftrialkokoxysilan und 0,05 Mol Dialkyl-(C 1 bis C 4)-dialkoxo-(C 1 bis C 4)-silan bildet einen weichen Überzug.

Zusätze von wäßrigen Dispersionen von kolloidalem Siliziumdioxid zum teilweise hydrolysierten (Co)-Konden-  
15 sationsprodukt aus Alkyltrialkokoxysilan und gegebenenfalls Tetraalkoxysilan bilden Überzüge mit verbesserter Härte.

Die gegebenenfalls<sup>mit</sup>verwendeten verätherten Methylolmelamine sind technische Produkte, die in an sich bekannter Weise her-  
20 gestellt werden. Spezielle Beispiele für diese Verbindungen sind Hexaalkoxymethylmelamine wie Hexamethoxymethylmelamin, Hexaäthoxymethylmelamin, Hexapropoxymethylmelamin, Hexaisopropoxymethylmelamin, Hexabutoxymethylmelamin und Hexacyclohexyloxymethylmelamin.



- Das verätherte Methylolmelamin wird vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 150 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) des partiellen Hydrolyseprodukts der Tetraalkoxysilanverbindung bzw. der
- 5 kolloidalen Kieselsäure verwendet. Bei Zusatz von mehr als 150 Gewichtsteilen veräthertem Methylolmelamin nimmt die Haftfestigkeit und die Härte der Beschichtung ab. Der Zusatz des verätherten Methylolmelamins verleiht der Beschichtung sowohl Härte als auch Biegsamkeit.
- 10 Die erfindungsgemäß zugesetzten verkappten Polyisocyanate sind lösungsmittelfreie, gegebenenfalls 2-4 Gew.-% Polyäther enthaltende, stabile wäßrige Emulsionen blockierter Isocyanate, bei denen als emulgierende Komponente Salze von Diaminosulfonsäuren verwendet werden.
- 15 Sie werden hergestellt durch Umsetzung beliebiger, vorzugsweise di- bis tetrafunktioneller, Polyisocyanate mit Verbindungen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Molekülgruppierungen aufweisen. Hierfür kommen unter anderem sekundäre oder tertiäre Alkohole,
- 20 C-H-acide Verbindungen, Oxime, Lactame, Phenole, N-Alkylamide, Imide, Imidazole, Triazole oder Alkalibisulfite in Frage. Vorzugsweise werden C-H-acide Verbindungen, insbesondere aktivierte Methylengruppen enthaltende Verbindungen, wie z.B. Malonsäuredialkyl-
- 25 ester, Acetessigsäurealkylester oder Acetylaceton eingesetzt.

Die Umsetzung der Polyisocyanatfunktion mit der gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Molekulgruppierung erfolgt in Gegenwart bestimmter Mengenanteile von aromatischen, aliphatischen oder araliphatischen Diaminsulfonsäuren bzw. derer Alkali- oder Ammoniumsalze.

Die erfindungsgemäß verwendeten blockierten Polyisocyanate sind durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Blockierungsmitteln wie z.B. Malonsäurediethylester oder Acetessigsäureäthylester in an sich bekannter Reaktion erhältlich. Die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit des blockierten Polyisocyanats beruht in der Einbeziehung von hydrophilen Komponenten in die Additionsreaktion, deren ionische oder nichtionische wasserdispergierend wirkende Polyethylenoxid-Segemente beim Aufbau des Polymeren mit eingebaut werden.

Durch den Einbau der ionischen oder nichtionischen hydrophilen Gruppen werden die betreffenden blockierten Polyisocyanate ihrerseits so weit hydrophil, daß sie in Wasser oder in wäbrig-alkoholischen Lösungen oder Zubereitungen löslich oder stabil dispergierbar und verträglich mit den für die Thermoplastbeschichtung geeigneten Zubereitungen sind.

Die erfindungsgemäße Verwendung der oben beschriebenen blockierten Isocyanate führt zu Überzügen mit verbesserter Haftung und Elastizität, ohne die Kratzfestigkeit und

Härte des Überzuges nachteilig zu beeinflussen.

Die organischen Lösungsmittel, die zusätzlich zur Essigsäure verwendet werden, sind nicht kritisch. Es kommen hierfür Alkohole, Ketone, Äther und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Zur Herstellung des Überzugsmittels sind von diesen Lösungsmitteln Äthanol und Isopropanol besonders bevorzugt. Die Menge an organischen Lösungsmitteln muß ausreichen, um die teilweise hydrolysierte Verbindung zusammen mit der Essigsäure un den übrigen erwähnten Zusatzmitteln vollständig zu lösen und um die Konzentration an der teilweise hydrolysierten Verbindung auf 5 bis 15 Gew.-%, berechnet als Feststoffe und bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, einzustellen.

Um erfindungsgemäß Thermoplaste mit dem Überzugsmittel zu beschichten, kann man irgendwelche Verfahren wie Eintauch-, Sprüh- und Gießverfahren verwenden. Die so beschichteten Thermoplastkörper werden dann erwärmt, um das Überzugsmittel zu härten. Die Härtungstemperatur kann überlicherweise im Bereich von 60 bis 140°C erfolgen.

Da die notwendige Härtungstemperatur umso höher ist, je kürzer die Härtungszeit ist, ist es bevorzugt, die aufgetragene Schicht bei einer Temperatur zu härten, die so hoch wie möglich ist, aber niedriger als die Wärme-

verformungstemperatur des Thermoplasten. Im allgemeinen ist es bevorzugt, bei 80 bis 120°C während 2 bis 10 Stunden zu härten.

Im folgenden wird die Erfindung noch näher erläutert:

Beispiel

## Herstellung der Grundkomponenten:

- 5 a) Zu 300 g kolloidaler Kieselsäure mit 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Gehalt werden 19,8 g Eisessig, 210 g destilliertes Wasser und 227 g Isopropanol gegeben. Nach gründlicher Durch-
- 10 mischung werden 900 g Methyltriethoxysilan zugesetzt und die Mischung unter Rühren auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Man beläßt während 4 Stunden bei dieser Temperatur und fügt anschließend weitere 1200 g Isopropanol zur
- Mischung hinzu. Nach Abkühlen des Produktes auf Raumtemperatur wird die schwach opake Lösung filtriert.
- 15 b) In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Gefäß werden 340 g Isopropanol, 190 g Tetraethoxysilan und 360 g Methyltriethoxysilan vorgelegt. Dieses Ge-
- 20 misch wird mit 180 g 0,05 n Salzsäure versetzt und zur Durchführung der Cohydrolyse fünf Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach der Umsetzung wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine Lösung, die ein Teilhydrolysat von Tetraethoxysilan (5,1
- 20 Prozent, berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) und Teilhydrolysat von Methyltriethoxysilan (12,6 Prozent, berechnet als  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ) enthält.
- 25 c1) 335 g Tetraethoxysilan und 167 g Methyltriethoxysilan werden in 350 g Isopropanol gelöst und mit 150 g einer 0,05 n Salzsäure versetzt und bei Raum-

temperatur gerührt. Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch nach 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Die erhaltene Lösung enthält ein partielles Hydrolyseprodukt von Tetraethoxysilan (9,6 %, berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) und ein partielles Hydrolyseprodukt von Methyltriethoxysilan (6,3 %, berechnet als  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ).

c2) 415 g Tetraethoxysilan und 85 g Dimethyldiethoxysilan werden in 350 g Isopropanol gelöst, mit 150 g einer 0,05 n Salzsäure versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch nach 24 Stunden stehengelassen. Die erhaltene Lösung enthält ein partielles Hydrolyseprodukt von Tetraethoxysilan (12 %, berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) und ein partielles Hydrolyseprodukt von Dimethyldiethoxysilan (4,2 %, berechnet als  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ).

Vor Verwendung als Beschichtungsmittel werden die beiden Komponenten gemäß c) im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt und in einer Mischung aus 60 Gewichtsteilen n-Butanol, 40 Gew.-Teilen Essigsäure und 20 Gew.-Teilen Toluol gelöst.

Der erfindungsgemäße Zusatz von blockiertem Polyisocyanat erfolgt durch einfaches Vermischen mit der fertiggestellten Grundkomponente.

## Herstellung eines blockierten Isocyanats (1)

370 g Malonsäurediethylester werden bei Raumtemperatur mit 2,7 g Natriumphenolat 15 Minuten verrührt. Man setzt 500 g eines biuretisierten Hexamethylen-  
5 diisocyanats (23,8 % NCO-Gruppen) zu und rührt nach Abklingen der exothermen Reaktion 3 Stunden bei 90°C nach. Sodann werden 40 g eines auf n-Butanol gestarteten Ethylenoxid-Polyethers (MG = 2000) und 1 ml  
10 Zinn-(II)-octoat zugegeben und weitere 3 Stunden bei 90°C gerührt. Unter Erhöhung der Rührerumdrehungszahl setzt man nun eine Lösung von 46 g Natrium-2,4-diaminobenzolsulfonat in 150 ml Wasser und rührt 2  
Stunden bei 60°C. Dann wird mit 800 ml Wasser verdünnt und bis zum Erhalt einer milchig-opaken Emulsion  
15 nachgerührt. Die Emulsion enthält ca. 50 Gew.-% Feststoff. Der Gehalt an blockierten NCO-Gruppen beträgt etwa 5 %.

## Herstellung eines blockierten Isocyanats (2)

67,5 g Butandiol-1,3 werden bei 120°C zu 333 g Isophorondiisocyanat getropft. Man rührt 2 Stunden,  
20 kühlt auf 90°C ab und setzt 187 g Malonsäurediethylester zu, in dem zuvor 3 g Natriumphenolat gelöst wurden. Es wird 3 Stunden bei 90°C gerührt. Dann gibt man unter Kühlung auf 70°C eine Lösung von 42 g des  
25 Natriumsalzes der 2-(2-Aminoethylamino)ethansulfonsäure in 350 ml Isopropanol zu. Man rührt 2 Stunden

und erhält eine wasserverdünnbare, gelblich-trübe Lösung eines blockierten Polyisocyanats.

Feststoffgehalt: 70 %

NCO-Gehalt (blockiert): 5,4 %

5 Herstellung eines blockierten Isocyanats (3)

Man verfährt ebenso wie in Beispiel 1 angegeben, und setzt nach beendeter Reaktionsfolge anstelle von 800 ml Wasser 200 ml Isopropanol zu. Man erhält eine klare, gelbe, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit. Die Lösung enthält ca. 76 Gew.-% Feststoff. Der Gehalt an blockierten NCO-Gruppen beträgt 7,6 %.

Beschichten von Substraten und Prüfung der Eigenschaften der Beschichtungen:

15 3 mm dicke Platten aus handelsüblichen Polycarbonat (Makrolon (R)) oder Polymethylmethacrylat werden mit Wasser und Isopropanol gereinigt und sodann mit den Beschichtungsmassen beschichtet. Die beschichteten Platten werden zur Aushärtung der Beschichtungsmasse in einem Heißlufttrockner 2 Stunden auf 120°C erhitzt.

20 Die beschichteten Platten werden nach erfolgter Aushärtung 2 Tage bei Raumtemperatur gelagert und sodann folgenden Versuchen unterworfen:



## 1. Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial

Die auf die Platte aufgebrachte ausgehärtete Schicht wird bis zum Substrat mit einer scharfen Klinge kreuzweise eingekerbt, daß 100 Zellen mit einer Fläche von 1 mm<sup>2</sup> gebildet werden. Ein Cellophanklebeband wird dann fest auf die kreuzweise eingeschnittenen Linien aufgeklebt und mit einem 90° Winkel zur aufgetragenen Schicht abgezogen. Das Verfahren wird dreimal wiederholt. Die erhaltenen Haftungswerte werden in fünf Klassen eingeteilt von 0 (keine Entlaminierung) bis 4 (vollständige Entlaminierung), abhängig von der Zahl der zurückbleibenden Zellen. (DIN 53 151).

## 2. Kratzbeständigkeit (Stahlwolle-Abriebversuch)

Die beschichtete Oberfläche der Platten wird mit einer Stahlwollprobe der Feinheit 0000 gerieben. Die Ergebnisse werden entsprechend den folgenden drei Kategorien bewertet, abhängig von dem Ausmaß, in dem die Oberfläche verkratzt war.

A = Keine Kratzer, selbst bei starkem Reiben der Oberfläche mit Stahlwolle

B = Etwas angekratzt, wenn die Oberfläche mit Stahlwolle gerieben wurde

C = Leicht angekratzt, wenn die Oberfläche mäßig mit der Stahlwolle gerieben wurde.

### 3. Hub-Schubmethode

Die Abriebfestigkeit der mit der Beschichtungsmasse der Erfindung erhaltenen Beschichtung wird durch einen oszillierenden Abrieb-Test nachgewiesen. Dieser Test wird in einer besonderen Vorrichtung durchgeführt, die im wesentlichen aus einer Schüttelplatte in einem Gehäuse besteht, die durch einen Motor hin- und herschwingend mit einer Frequenz von  $150 \text{ min}^{-1}$  und einem Hub von 10 cm betrieben wird. An dieser Schüttelplatte wird das zu untersuchende beschichtete Substrat befestigt. Mit Hilfe eines Schleifmittels, das sich in Druckkontakt mit der beschichteten Oberfläche befindet, wird bei konstanter Auflagekraft des Schleifmittels die Anzahl  $n$  der Schübe ermittelt, die eine jeweilige Eintrübung der Oberfläche von 2 bzw. 3 % bewirkt.

### 4. Taber-Abriebmethode (ASTM D 1044)

Das Prüfgerät besteht aus einem horizontal angeordneten Teller, auf den der Probekörper aufgespannt wird. Der Teller wird mit einer Drehzahl von  $55 \pm 6$  Umdrehungen/Minute angetrieben. Zwei zylindrische Abriebkörper (CS-10 F) sind vertikal und drehbar so angeordnet, daß sie auf die Oberfläche des Probekörpers unter einer Belastung von je 1000 g schleifend einwirken.

Die Trübung, verursacht durch den Abrieb, wird in einer Photometerkugel nach ASTM 1003 gemessen. Die Trübung wird an zwei Proben im Anlieferungszustand und nach 10, 25, 50, 100 und 200 Umdrehungen gemessen. Die Trübungszunahme (Differenz zwischen Endtrübung und Trübung im Anlieferungszustand) und die Anzahl der Umdrehungen für 5 % Trübungszunahme werden angegeben.

#### 5. Sandriesel-Verfahren

Beim Sandriesel-Test läßt man 3000 g Sand (Korngröße 0,4 - 0,8 mm) im freien Fall aus einer bestimmten Höhe (etwa 200 cm) und in einem bestimmten Maße (200 g/min) auf die im Winkel von  $45^{\circ}$  stehende Oberfläche des Prüflings auffallen. Hierbei bilden sich Abriebflecken. Dann wird auf die Oberfläche Licht im Winkel von  $45^{\circ}$  aufgestrahlt, und die Intensität der Reflexion im Winkel von  $45^{\circ}$  bestimmt. Die Kratzfestigkeit wird ermittelt aus dem prozentualen Verhältnis der Reflexionsintensitäten nach und vor dem Test.

Ergebnisse

Kratzfestbeschichtungen mit und ohne Zusatzmittel  
(Melaminharz bzw. blockiertes Isocyanat)

Zusatzmittel zu Grund- komponente a)	Gew.-% Zusatz	Taber-Abraser (Test 4) 1000 g Belastung Schleifrolle CS 10 Abrieb in mg nach 500 n 1000 n	Kratzfestigk. Stahlwolle * (Testverf. 2)	Haftung Gitter- schnitt/Tesa (Testverf. 2)	Hub-Schub-Methode Zahl der Hube für 2 % Eintrübung (Test 3)	Sandriesel-Ver- fahren 3 kg Sand Eintrübung in % (Testverf. 5)
Melamin-Form- aldehydharz (Hexamethoxy- methylmelamin)	0,7	21,9 32,6	vergleichbar bis wenig besser	1	11,25 18	9,1 %
Blockiertes Isocyanat (2)	1,5	4,1 7,3	etwas besser B	1	19,25 30,1	6,0 %
(1)	1,5	5,8 15,6	besser A	1	13,0 22,7	7,9 %
(3)	1,5	3,9 11,4	deutlich besser A	1	20,2 35,5	5,3 %
Ohne Zusatz	-	4,4 13,4	vergleichbar C	3	17 30	13,0 %

\* Die Beurteilung der Kratzfestigkeit erfolgte im Vergleichsverfahren zu einem Handelsprodukt auf Basis eines siliconfreien Melaminharzes.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmasse, bestehend im wesentlichen aus

5 A) 10 - 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, einer teilweise hydrolysierten Siloxanverbindung, die durch Hydrolyse in Wasser bei etwa 50-80°C während einer Zeit von etwa 1 - 12 Stunden mindestens einer der folgenden Verbindungen erhalten wird:

10 (a) eines Kohlenwasserstofftrialkoxysilans der Formel  $R'Si(OR'')_3$ , worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder Vinylgruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

und/oder

15 (b) Co-Kondensationsprodukten von (a) und 1 bis 40 Gew.-% eines Phenyl- oder Vinyltrialkoxysilans, worin die Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält,

und/oder

20 (c) Co-Kondensationsprodukten von 1 Mol von (a) und 0,05 bis 1 Mol Tetraalkoxysilan, worin die Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält,

und/oder

- 5 (d) Co-Kondensationsprodukten von 1 Mol von (a) und 0,05 bis 1 Mol Dialkyldialkoxysilan, worin die Alkyl- und Alkoxygruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten,
- 10 B) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, einer wäßrigen Dispersion von kolloidalem Siliziumdioxid,
- C) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, eines veretherten Methylolmelamins,
- 15 D) 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, eines blockierten Polyisocyanates,
- E) 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, Essigsäure sowie
- 20 F) als Rest ein inertes organisches Lösungsmittel.
- 2) Verwendung von Massen gemäß Anspruch 1 zur Beschichtung von Thermoplasten.
- 3) Verwendung von Massen gemäß Anspruch 1 zur Beschichtung von Polycarbonat.

- 4) Thermoplasten, beschichtet mit einer Beschichtungs-  
masse gemäß Anspruch 1.
- 5) Polycarbonat, beschichtet mit einer Beschichtungs-  
masse gemäß Anspruch 1.

0017187



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 1670

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 2 522 241 (DAICEL) * Anspruch 1 *	1	C 09 D 3/82 C 08 J 7/04 C 08 G 18/61
	--		
A	FR - A - 1 572 724 (DOW CORNING) * Anspruch 1 *	1	
	--		
A	FR - A - 2 328 751 (SUMITOMO) * Anspruch 1 *	1	
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 D 3/82 C 08 L 83/04 C 08 J 7/04 7/06 C 08 G 18/61 C 08 K 5/29 5/16 C 08 G 18/64 18/77
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie überestimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	28-07-1980	DEPIJPER	



AN - 1993-365463 [46]

XP-002143388

AP - JP19920097223 19920324

PR - JP19920097223 19920324

TI - Coating compsn. for cars - has improved storage stability and resistance to acids and scuffing

IW - COATING COMPOSITION CAR IMPROVE STORAGE STABILISED RESISTANCE ACID SCUFF

PA - (KAPA) KANSAI PAINT CO LTD

PN - JP5271608 A 19931019 DW199346 C09D143/04 015pp

ORD - 1993-10-19

IC - C09D125/18 ; C09D127/12 ; C09D133/14 ; C09D143/04 ; C09D161/20

FS - CPI

DC - A18 A21 A82 G02

AB - J05271608 The compsn. comprises 20-89 wt.% of vinyl copolymer (A) consisting of 5-40 wt.% of alkoxy silane gp.-contg. vinyl monomer (A1) of formula (I), 5-60 wt.% of hydroxyl gp.-contg. vinyl monomer (A2) and less than 90 wt.% of other copolymerisable vinyl monomer (A3); 1-50 wt.% of functional gp.-contg. fluororesin; and 10-50 wt.% of amino resin (C).

- In formula (I), A is -C(O)-O- or -Ph- (Ph is phenyl), R1 is H or methyl, R2 is 1-6C divalent satd. aliphatic hydrocarbon gp., R3 and R4 are independently phenyl, 1-6C alkyl or 1-10C alkoxy, R5 is 1-10C alkyl, m is 0 or 1 and n is an integer of 1-100.

- Pref. examples of (A1) are (meth)acryloxypropyl- trimethoxysilane, methacryloxypropyl- triethoxy(n-butoxy)silane, (meth)acryloxypropyl methyl dimethoxy (n-butoxy)silane. Examples of (A2) are 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, monoacrylates of ethylene glycol, butanediol, polyethylene glycol and polypropylene glycol. (A3) may be selected from 1-22C alkyl (meth)acrylates, carboxyl gp.-contg. vinyl monomers, glycidyl gp.-contg. vinyl monomers, styrene-type monomers and nitrile-type monomers. (A) pref. has number average mol. wt. 3,000-500,000 (5,000-100,000). (B) Contains functional gps. such as hydroxyl, carboxyl and isocyanate gps.. Examples of (C) are melamine-formaldehyde resins etherified with methanol or butanol.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. is suitable as a top-coating for automobiles. It has excellent storage stability. The obtd. coating has excellent water repellency and resistance to acids, scuffing and stains.

- (Dwg.0/0)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**